

CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

Patent number: JP4253769
Publication date: 1992-09-09
Inventor: KAWATE YASUTOSHI; ARAMATA MIKIO; NOGUCHI
NAOYA
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08K5/37; C08L83/06
- european:
Application number: JP19910035408 19910205
Priority number(s): JP19910035408 19910205

Abstract of JP4253769

PURPOSE:To control the sulfurization of metals effectively by using a composition comprising a specific organopolysiloxane, an organosilicon compound containing hydrolyzable groups, a curing catalyst, and an organomercaptan. **CONSTITUTION:**The title composition is obtained by blending 100 pts.wt. organopolysiloxane in which both ends of the molecular chain are blocked with hydroxyl groups, preferably diorganopolysiloxane of formula I (wherein R<1> and R<2> are each a monovalent hydrocarbon group; and n is an integer), 1-25 pts.wt. (hydrolyzate of) organosilicon compound having two or more hydrolyzable groups in the molecule, preferably a silane of formula II (wherein R<3> is a monovalent hydrocarbon group; X is a hydrolyzable group; and m is 3-4) or a partial hydrolyzate thereof, 0.01-10 pts.wt. curing catalyst, and 0.01-5 pts.wt. organomercaptan, preferably an (un)saturated aliphatic mercaptan.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-253769

(43) 公開日 平成4年(1992)9月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/06	L R U	6939-4 J		
C 0 8 K 5/37	L R T	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-35408	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月5日	(72) 発明者	川手 靖俊 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社磯部工場内
		(72) 発明者	荒又 幹夫 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社磯部工場内
		(72) 発明者	野口 直也 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社磯部工場内
		(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 硬化性オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【要約】

【構成】本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサンに、メチルトリメトキシシラン等の分子中に少なくとも2個の加水分解性基を有する有機ケイ素化合物及びオルガノメルカプタンを配合したことを特徴とする。

【効果】本発明の組成物は、これを電気、電子機器等の接着剤やシール剤として用いた場合、基体である金属の硫化を有効に抑制することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン、

(b) 分子中に少なくとも2個の加水分解性を有する有機ケイ素化合物またはその加水分解物、

(c) 硬化触媒、及び、

(d) オルガノメルカプタン、

を含有して成る硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 請求項1の組成物を硬化して得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属の硫化を有効に抑制することが可能な縮合硬化型のオルガノポリシロキサン組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 室温硬化性のオルガノポリシロキサン組成物は、電気、電子機器などの接着剤やシール剤として広く使用されている。このオルガノポリシロキサンは、各種のガスを選択的に吸収するという性質を有している。従って、このオルガノポリシロキサン組成物が上記用途に使用されている場合、装置内部で発生したガスあるいは装置外部から流入するガスが該オルガノポリシロキサンの硬化物中に吸収される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 而るに、上記のガス中に硫黄化合物が含まれている場合、オルガノポリシロキサンの硬化物中には該硫黄化合物が蓄積される。従って、上記のオルガノポリシロキサン組成物が装置内部の銀接点と接触して使用されている時には、銀接点を選択的に硫化され、接点不良を生じるという問題がある。このような問題に対する対策として、従来は、装置内でのガスの発生や装置外からのガスの流入を防止する方法が種々講じられてきたが、温度の変化や使用条件の変化により予想のできないガスが発生する場合が多く、ガスの発生や流入を完全に防止することは極めて困難であった。従って本発明は、金属の硫化を有効に抑制することが可能な室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を達成するための手段】 本発明は、オルガノメルカプタンを配合することにより、上述した硫化の問題を有効に解決することに成功したものである。

【0005】 本発明によれば、

(a) 分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたオルガノポリシロキサン、

(b) 分子中に少なくとも2個の加水分解性を有する有機ケイ素化合物またはその加水分解物、

(c) 硬化触媒、及び、

2

(d) オルガノメルカプタン、

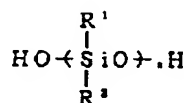
を含有して成る硬化性オルガノポリシロキサン組成物が提供される。

【0006】 (a) オルガノポリシロキサン

本発明の硬化性組成物においてベース成分として使用されるオルガノポリシロキサンは、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたものであり、これは縮合硬化型のシリコーンゴム組成物において通常使用されているものである。具体的には、特に好適に使用されるものとして、下記一般式(1)で表されるジオルガノポリシロキサンを例示することができる。

【0007】

【化1】



【0008】 上記式中、 R^1 及び R^2 は、一価の炭化水素基であり、これらは互いに同一であっても異なってもよく、 n は正の整数である。かかる一般式において、一価の炭化水素基 R^1 及び R^2 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の一部あるいは全部がハロゲン原子、シアノ基等で置換された基、例えば2-シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル基、クロロメチル基、3-クロロプロピル基等を例示することができる。またこのオルガノポリシロキサンは、作業性及び硬化物物性等の見地から、25℃における粘度が25~100,000cSt、特に1,000~100,000cStの範囲にあるものが好ましく、この意味で、前記一般式(1)における n は10以上であることが望ましい。

【0009】 (b) シランまたはその部分加水分解物

本発明の組成物における成分(b)は、少なくとも2個の加水分解性を有する有機ケイ素化合物またはその部分加水分解物であり、これは架橋剤として作用するものである。即ち、この加水分解性基が反応活性点となつて、上記オルガノポリシロキサン分子鎖両末端の水酸基との間で架橋反応を生じるのである。このような加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基、プロピオキシ基、ブチロキシ基等のアシロキシ基；プロベニルオキシ基、イソブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基、シクロ

3

ペンタノキシム基、シクロヘキサノキシム基等のイミノキシ基；N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基等のアミノ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基等のアミド基；N,N-ジメチルアミノオキシ基、N,N-ジエチルアミノオキシ基等のアミノオキシ基を例示することができる。かかる有機ケイ素化合物としては、上記のような加水分解性基を分子中に少なくとも2個有している限りにおいて、例えばシランあるいはシロキサン等の何れをも使用することが

【0010】シラン化合物として好適に使用されるものは、下記一般式(2)、



式中、

R^2 は一価の炭化水素基であり、

Xは前記加水分解性基であり、

mは3または4の数である、

で表されるシランまたはその部分加水分解物を挙げるることができる。ここで一価の炭化水素基 R^2 としては、前記一般式(1)における R^1 及び R^2 について例示したものを挙げるることができる。具体的には、以下のものを例示することができる。

【0011】メチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン及びこれらの部分加水分解物；メチルトリス(メチルエチルケトオキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシモ)シラン等のトリオキシシラン；メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン等のアセトキシシラン；メチルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、フェニルトリイソプロペノキシシラン、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルトリエチルイソプロペノキシシラン、テトライソプロペノキシシラン等のイソプロペノキシシラン；メチルトリス(ジエチルアミノ)シラン、ビニルトリス(ジシクロヘキシルアミノ)シラン等のトリアミノシラン；メチルトリエチルアセトアミドシラン、フェニルトリエチルアセトアミドシラン、ビニルジエチルアセトアミドシラン等のアミドシラン；メチルトリス(2,2,2-トリフルオロエトキシ)シラン、ビニルトリス(2,2,2-トリフルオロエトキシ)シラン、テトラキス(2,2,2-トリフルオロエトキシ)シラン等のトリフルオロエトキシシラン等。

【0012】またシロキサンとしては、直鎖状、分岐状、環状の何れの構造のものでもよく、例えば1,3,5,7-テトラメチル-1,3-ジプロピル-5,7-ビス(ジエチルア

4

ミノキシ)シクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1-プロピル-3,5,7-トリス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン等のアミノキシシロキサン等を例示することができる。

【0013】これらの加水分解性基を有する有機ケイ素化合物は、1種単独でも2種以上の組み合わせでも使用することができ、これらは一般に、成分(a)のオルガノポリシロキサン100重量部当たり1~25重量部、の割合で使用されることが好ましい。その配合量が上記範囲よりも少ないと、この組成物製造時あるいは保存時にゲル化を生じたり、また得られる弾性体が目的とする特性を示さなくなる場合がある。さらに上記範囲よりも多量に配合された場合には、この組成物の硬化時における収縮率が大きくなり、硬化物の弾性も低下する傾向がある。

【0014】(c) 硬化触媒

成分(c)の硬化触媒は、成分(a)のオルガノポリシロキサンの水酸基と成分(b)のシラン化合物等の加水分解性基との縮合反応を促進させるために使用されるものであり、例えばオクタン酸鉄、ナフテン酸鉄、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクタン酸スズ、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛等の有機酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジブチルアセテート等のアルキルスズエステル化合物；ハロゲン化スズ化合物；スズオルソエステル化合物；テトラブチルチタネート、テトラブチルジルコネート等の金属アルコネート；ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナート)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセテート)チタン等のチタンキレート；ジエチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン類；が単独または2種以上の組み合わせで使用される。

【0015】これらの硬化触媒は、成分(a)のオルガノポリシロキサン100重量部当たり0.01~10重量部、特に0.1~1重量部の割合で使用されることが好ましい。0.01重量部よりも少ないと、この組成物を空气中に曝した場合にタックフリーの皮膜形成に長時間を要し、また内部硬化性が低下する等の不都合を生じることがある。さらに10重量部よりも多量に使用されると、皮膜形成時間が数秒間のように極めて短くなって作業性が低下し、また耐熱性の低下等の不都合を生じることがある。

【0016】(d) オルガノメルカプタン

本発明の組成物においては、成分(d)としてオルガノメルカプタンが配合され、当該成分の使用により、銀等の金属の硫化を有効に抑制することが可能となるものである。かかるオルガノメルカプタンとしては、飽和または不飽和の脂肪族メルカプタンが好適であり、特にステアリルメルカプタン、イソステアリルメルカプタン、オレイルメルカプタン、エイコシルメルカプタン、ドデ

シルメルカブタン等の炭素原子数が18~22のものが最も好適である。これらのオルガノメルカブタンは単独または2種以上の組み合わせで使用することができ、通常、成分(a)のオルガノポリシロキサン100重量部当り0.01~5重量部、好ましくは0.1~1重量部の割合で使用されることが望ましい。0.01重量部よりも少ないと、金属の硫化を防止するという本発明の目的を達成することが困難となり、また5重量部よりも多量に使用されても、それ以上の効果はなく、却って経済的に不利となる。

【0017】その他の配合剤

本発明の組成物においては、上述した(a)~(d)の成分以外に、それ自体公知の各種配合剤を添加することができる。例えば、シリカ微粉末、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、酸化アルミニウム、石英粉末、タルク、ベントナイト等の補強材；アスベスト、ガラス繊維、有機繊維等の繊維質充填剤；顔料、染料等の着色剤；ベンガラ、酸化セリウム等の耐熱性向上剤；その他、耐寒性向上剤、脱水剤、防錆剤、接着性向上剤、及び分子鎖両端がトリメチルシリル基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン等の柔軟剤等を、必要に応じて、配合することができる。特に本発明においては、組成物に適度な硬度と強度とを与えるために、微粉末シリカを、成分(a)のオルガノポリシロキサン100重量部当り1~500重量部、特に10~100重量部の割合で配合することが好適である。

【0018】硬化性組成物

本発明の組成物は、上述した各成分を、乾燥雰囲気中で均一に混合することにより、一液型の室温硬化性組成物として得られる。この組成物は、これを空气中に暴露すると、空气中の湿分によって架橋反応が進行し、ゴム弾性体の硬化物を形成する。

【0019】

【実施例】以下の例において、「部」は「重量部」を意味し、また粘度は25℃での測定値である。

実施例1

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(粘度；20,000センチストークス) 100部
 ビニルトリブタノキシムシラン 3部
 ジブチルスズジオクトエート 0.2部
 ステアシルメルカブタン 0.3部
 ジメチルポリシロキサン(粘度；100cSt) 10部
 シリカ系充填剤 15部

を無水の状態で均一に混合したものを、銀メッキ板に塗布し、20℃~50%RHの雰囲気下で、48時間放置して硬化させた。この硬化物が形成された銀メッキ板

を、1%の硫化水素を含む乾燥空气中に7日及び14日放置後、硬化物で覆われていた銀メッキ板表面の硫化状態を、EPMA(X線マイクロアナライザー)で観察した。その結果を表1に示す。尚、対比のために、上記の硬化物で覆われていない銀メッキ板表面の硫化状態を同様に観察したが、7日後において硫化していた。

【0020】実施例2

ステアシルメルカブタンの代わりに同量のオレイルメルカブタンを配合した以外は、実施例1と同様にして硬化物の形成を行ない、銀メッキ板表面の硫化状態の観察を行なった。その結果を表1に示す。

【0021】実施例3

ステアシルメルカブタンの配合量を1.0部とした以外は、実施例1と同様にして硬化物の形成を行ない、銀メッキ板表面の硫化状態の観察を行なった。その結果を表1に示す。

【0022】実施例4

オレイルメルカブタンの配合量を1.0部とした以外は、実施例2と同様にして硬化物の形成を行ない、銀メッキ板表面の硫化状態の観察を行なった。その結果を表1に示す。

【0023】比較例1

ステアシルメルカブタンを配合しなかった以外は、実施例1と同様にして硬化物の形成を行ない、銀メッキ板表面の硫化状態の観察を行なった。その結果を表1に示す。

【0024】表1

	7日後	14日後
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
比較例1	×	×

【0025】上記表中、○は硫化を生じなかったことを示し、×は硫化を生じたことを示すものである。

【0026】

【発明の効果】本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硫化物を含むガスを吸収しても、その硬化物が被覆している金属の硫化を有効に抑制することができる。これにより、電気接点の接着など、直接金属に接触する形で、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を使用することが可能となる。